



Ricerca di Sistema elettrico

Procedura di estinzione incendi di celle Litio-ione su scala di laboratorio

Cinzia Di Bari, Vincenzo Sglavo

PROCEDURA DI ESTINZIONE INCENDI DI CELLE LITIO-IONE SU SCALA DI LABORATORIO

Cinzia Di Bari e Vincenzo Sglavo, ENEA

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Governo, Gestione e Sviluppo del Sistema elettrico Nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Studi sperimentali di sicurezza nell'applicazione dei sistemi di accumulo elettrochimico al litio

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Si ringraziano per la collaborazione i seguenti colleghi ENEA: F. Alessandrini (DTE-PCU-SPCT); M. Pasquali e F. Vellucci (DTE-PCU-STMA). Ringrazio per essersi lasciati coinvolgere in questo progetto, nonostante le importanti responsabilità e il loro carico di lavoro: I. Morriello, F. Conigli, F. Messale e tutta la squadra del Servizio prevenzioni Incendi del CR Casaccia e, ovviamente, il loro Responsabile Nicola Ranieri (ISER-CAS).

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 ESPLOSIONE ED INCENDIO DI BATTERIE LITIO-IONE.....	6
2.1 INCENDIO ED ESPLOSIONE : GENERALITÀ.....	7
2.1.1 <i>Esplosione</i>	7
2.1.2 <i>Incendio</i>	9
2.1.3 <i>Infiammabilità di una sostanza</i>	10
2.1.4 <i>Individuazione dei sistemi di estinzione</i>	11
2.1.5 <i>Determinazione della classe di fuoco</i>	13
2.2 INCENDIO ED ESPLOSIONE DI BATTERIE LITIO-IONE: MODI DI GUASTO, VENTING E RUNAWAY.....	15
2.3 DISPOSITIVI DI PROTEZIONE E CONTROLLO.....	16
2.3.1 <i>Dispositivi di protezione e controllo all'interno della cella</i>	17
2.3.2 <i>Dispositivi di protezione e controllo all'esterno della cella</i>	20
2.4 QUALITÀ ED AFFIDABILITÀ.....	21
3 UN CASO STUDIO.....	23
3.1 DESCRIZIONE.....	23
3.2 DISCUSSIONE.....	25
3.2.1 <i>Analisi della Scheda di Sicurezza</i>	27
4 PROCEDURA DI ESTINZIONE DI UN INCENDIO SU SCALA DI LABORATORIO.....	30
4.1 PREVENZIONE DI ESPLOSIONE E INCENDIO.....	30
4.2 INTERVENTO IN CASO DI EMERGENZA.....	31
5 CONCLUSIONI.....	32
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	33

Sommario

Obiettivo del presente lavoro è la messa a punto di una procedura di prevenzione e protezione dei rischi di incendio e di esplosione nel corso di esperimenti effettuati su scala di laboratorio, ovvero di definire le modalità di intervento in caso di emergenza.

Coerentemente con quanto statuito dal Testo Unico sulla tutela della salute della sicurezza dei lavoratori (Decreto Legislativo n. 81 del 2008) prima di ogni esperimento è necessario effettuare la valutazione di tutti i rischi. In particolare, per quanto riguarda prove che vedono coinvolti sistemi di accumulo elettrochimico, tra i quali quelli Litio-ione, diventa necessario effettuare: la identificazione della chimica delle celle utilizzate; l'acquisizione della scheda di sicurezza; la "storia" dei sistemi elettrochimici. È inoltre necessario dotare i laboratori di opportuni sistemi di estinzione del fuoco e addestrare il personale ad utilizzarli.

Per raggiungere il nostro obiettivo, si è tentato di consolidare la ricostruzione della catena di eventi che, all'aumentare della temperatura, possono provocare i fenomeni chimici che possono determinare incendio ed esplosione di celle Litio-ione ed è stato impostato lo studio dell'entità delle conseguenze di questi fenomeni. Sono state acquisite informazioni sulla esistenza e sulla tipologia di dispositivi di protezione e controllo presenti sia a livello di cella che a livello di sistemi di accumulo di varie dimensioni; si è trattato, brevemente, il concetto di "Affidabilità" legato intimamente al concetto di "Rateo di Guasto" e agli esiti delle prove prestazionali; sono stati individuati alcuni criteri di scelta degli agenti estinguenti da utilizzare e, infine, è stato preso in esame un incidente (senza danni alle persone) avvenuto recentemente in un laboratorio di ricerca, nel corso della prova di un ciclatore su una batteria di quattro celle litio ione del tipo Li-NMC. Gli esiti di queste attività sono illustrati nei capitoli 2 e 3.

Nel capitolo 4 vengono delineate le attività di prevenzione e protezione da adottare all'interno di un laboratorio e le indicazioni per mettere a punto la procedura di intervento in caso di emergenza.

1 Introduzione

Il litio è presente, come specie chimica, in due fondamentali tecnologie di accumulo elettrochimico: quelle a base di litio metallico e quelle a base di litio ione.

Attualmente la tecnologia litio metallico è commercialmente impiegata nelle cosiddette batterie primarie, ovvero non ricaricabili. Diverse sono le chimiche, tra queste, ad esempio quella basata sul sistema litio-cloruro di tionile.

La tecnologia litio-ione è, invece, di più ampio interesse, in quanto applicata fondamentalmente nelle batterie ricaricabili, o secondarie. Anche in questo caso, esistono diverse composizioni chimiche, basate sulla diversa composizione del catodo. Tale tecnologia è diventata dominante per quanto riguarda i dispositivi elettronici di largo consumo e sta diventando estremamente allettante per applicazioni industriali, nel trasporto e nello stoccaggio di energia. Grazie alla elevata densità di energia, rispetto alle tecnologie ricaricabili precedenti e più popolari, come nichel metallo idruro, nichel cadmio e piombo acido, unita ad una bassa densità di materia, questa tecnologia ha consentito lo sviluppo di nuovi e più piccoli dispositivi elettronici.

Sono stati documentati molti incidenti [1] che hanno coinvolto telefoni cellulari o computer portatili, o che hanno coinvolto pacchi batterie in veicoli o siti produttivi, con sviluppo di esplosioni od incendi.

Condizioni di abuso meccanico potrebbero comportare lo sviluppo dei vapori di infiammabili dell'elettrolita che possono diffondere negli spazi circostanti una cella e trovarvi l'innesco, per poi infiammarsi.

Condizioni di abuso termico o elettrico possono dare luogo a diverse reazioni chimiche di decomposizione con bilancio termico positivo, fino ad innescare la decomposizione auto-catalitica di tutti i componenti della cella con conseguente sviluppo di gas infiammabili e loro rilascio all'esterno: si tratta del cosiddetto "runaway della cella", un fenomeno complesso e non desiderato, veloce e con elevata velocità di produzione di calore.

Tutti questi fenomeni sono prevedibili, anche tendo conto che all'interno della cella, si chiude il cosiddetto "triangolo del fuoco": un bilancio dell'ossigeno, veicolato dai carbonati organici utilizzati nella formulazione dell'elettrolita, fornisce questo dato [9].

L'entità dei danni che possono essere provocati da tali eventi incidentali, dipende dalla composizione chimica e dalla quantità di materia coinvolta nell'incidente, ovvero dalle dimensioni del sistema di accumulo: aumentando le dimensioni, possono aumentare i danni.

L'aumento di scala delle dimensioni dei sistemi di accumulo può comportare diversi meccanismi di guasto, rispetto alle dimensioni di una sola cella. Per questo motivo per valutare i rischi di batterie, pacchi batteria, sistemi di accumulo, pallet di celle stoccate, ecc., non è possibile effettuare un mero "scale up" delle informazioni di pericolo di una singola cella, ma è necessario effettuare prove sperimentali che consentano di elaborare, se possibile, un algoritmo.

2 Esplosione ed incendio di batterie Litio-ione

Il litio è presente, come specie chimica, in due fondamentali tecnologie di accumulo elettrochimico: quelle a base di litio metallico e quelle a base di litio ione.

Attualmente la tecnologia litio metallico è commercialmente impiegata nelle cosiddette batterie primarie, ovvero non ricaricabili. Diverse sono le chimiche, tra queste, ad esempio quella basata sul sistema litio-cloruro di tionile.

La tecnologia litio-ione è, invece, di più ampio interesse, in quanto applicata fondamentalmente nelle batterie ricaricabili, o secondarie. Anche in questo caso, esistono diverse composizioni chimiche, basate sulla diversa composizione del catodo.

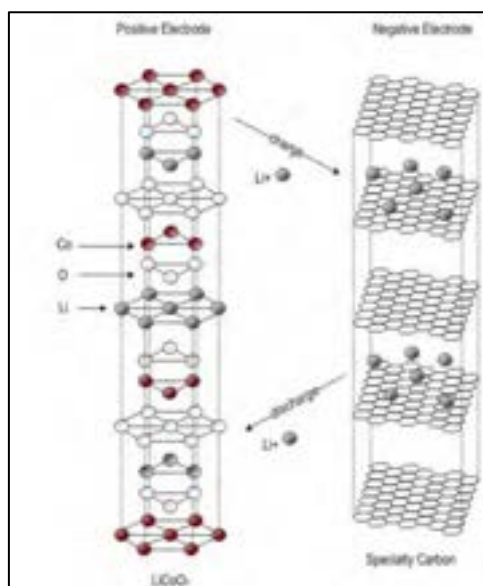


Figura 1. (Fonte: http://www.fer.unizg.hr/_download/repository/Li-ION.pdf)

In entrambi i sistemi la semicoppia redox è la stessa ($\text{Li}^+ + 1 e^- = \text{Li}^0$), ma la tecnologia litio-ione è sostanzialmente basata su una cella nella quale la diversa concentrazione dello ione litio in anodo e catodo va a determinare la differenza di potenziale tra i due elettrodi, e quindi la forza elettromotrice della cella: lo ione litio va ad intercalarsi tra i piani della struttura cristallina del materiale attivo catodico, e tra i piani del materiale anodico, tipicamente carbonio grafitico (Figura 1): dal punto di vista della valutazione della quantità di materia il Litio metallico è assente. Ci si aspetta che il meccanismo delle reazioni anodiche e catodiche e la loro cinetica vedano la formazione di Litio metallico con un tempo di vita trascurabile rispetto, ad esempio, alla durata di una carica o scarica.

Nella tecnologia a Litio metallico, la presenza di Litio metallico è rilevabile e definita dalla composizione chimica della cella stessa.

Da un punto di vista della sicurezza e della protezione da incendio ed esplosione, occorre tenere presente che questi sistemi sono caratterizzati [1] da una elevata densità di energia accoppiata alla presenza di sostanze organiche infiammabili, ovvero di un elettrolita costituito da composti organici ossigenati e da composti contenenti fluoruri. Nei sistemi precedenti era presente un elettrolita acquoso, tutto questo ha creato un numero abbastanza grande di cambiamenti che riguardano la progettazione, lo stoccaggio e la manipolazione delle batterie che contengono celle litio ione.

In questo triennio sono stati effettuati, presso i laboratori dell'ENEA, degli studi preliminari [2] nei quali, sulla base dei dati bibliografici reperiti e di prove calorimetriche sperimentali (ARC) da noi condotte, sono state fatte alcune valutazioni sulla stabilità termica dell'elettrolita (eteri organici e LiPF_6), sulle interazioni

Anodo/Elettrolita e Catodo/Elettrolita, sul comportamento della membrana separatrice (generalmente costituita da PTFE) e sulla stabilità termica del SEI. Si osservava che “Il tipo di catodo è l’elemento di maggior influenza sulla sicurezza di cella. L’instabilità chimica ad alta temperatura comporta una decomposizione del catodo con produzione di ossigeno che reagisce esotermicamente con le sostanze organiche (solventi, membrana separatrice ed eventuali additivi) presenti nella cella.” e che prove ARC effettuate su una serie di catodi mettevano in evidenza che “la cobaltite di litio, che è stato uno dei materiali più utilizzati in passato, è il più instabile sia in termini di reattività chimica che termica; mentre il LiFePO₄, non decomponendo per perdita di ossigeno, appare il meno reattivo.”

Nel corso di questo anno è stato possibile consolidare tali informazioni e acquisirne di altre attraverso ricerche bibliografiche più appropriate.

In questo capitolo, il primo paragrafo è stato dedicato a chiarire le differenze che esistono tra incendio ed esplosione e come questi fenomeni siano spesso consequenziali, sono state fornite le grandezze che caratterizzano una sostanza definita come infiammabile, si è trattato dei sistemi di estinzione e di come la loro scelta sia vincolata alla “classificazione” della tipologia di fuoco.

Il secondo paragrafo è dedicato all’approfondimento della catena di eventi che portano all’esplosione e/o all’incendio di celle Litio-ione. Il terzo paragrafo è dedicato ai sistemi di protezione e controllo di cui sono generalmente dotati i sistemi di accumulo Litio-ione, mentre il quarto è dedicato ai concetti di Qualità e di Affidabilità.

2.1 Incendio ed esplosione : generalità

I danni provocati da un incendio o da una esplosione sono la conseguenza dei meccanismi che li hanno provocati:

- onda di pressione, con esposizione al fronte dell’onda
- onda di calore con esposizione al calore
- fiamme, con esposizione al fuoco
- proiezione di materiali strutturali
- rilascio di sostanze nell’ambiente

L’onda di pressione (onda d’urto) è l’effetto principale di una esplosione.

2.1.1 Esplosione

Le esplosioni possono essere classificate in due gruppi esplosioni fisiche e esplosioni chimiche (Figura 2). In Tabella 1 si forniscono alcuni esempi di esplosioni.

Una **esplosione fisica** avviene a causa del rapido rilascio di energia meccanica, come nel caso del rilascio di un gas compresso, e non coinvolge reazioni chimiche. A questo primo gruppo appartengono:

- *vessel ruptures*: rottura improvvisa di un recipiente che contiene un materiale in pressione. La rottura può avere diverse cause, tra cui: corrosione, danno meccanico, esposizione ad alte temperature (come nel caso di partecipazione ad un incendio), *cyclical failure*;
- *boiling liquid expanding vapor explosion* (BLEVE): avviene per rottura catastrofica di un recipiente che contiene **gas liquefatto** conservato ad una temperatura superiore alla sua normale temperatura di ebollizione. Alla rottura del recipiente segue il contatto tra il gas e l’ambiente e la conseguente rapida trasformazione di fase da liquido a vapore. La rapida espansione del vapore provoca l’ieiezione della fase liquida e del contenuto del recipiente e la proiezione di frammenti del materiale che lo costituisce. Se il vapore è infiammabile, può aver luogo un incendio di tipo FIREBALL (fornte di fiamma sferico).
- *rapid phase transition explosions*: avviene quando un materiale esposto ad una fonte di calore subisce un rapido cambiamento di fase cui consegue un aumento del volume del materiale.

Una **esplosione chimica** è la conseguenza di una reazione chimica, ovvero di una reazione di combustione, una reazione di decomposizione o di altre reazioni veloci ed esotermiche.

Una esplosione chimica può avvenire in fase vapore, oppure in fase condensata (liquida o solida).

La reazione può essere uniforme o propagante.

Nel primo caso coinvolge tutta la massa di reazione, come nel caso di un reattore a miscelazione totale. Un esempio di esplosione provocato da una reazione uniforme è la *runaway reaction* o *thermal runaway* che avviene quando il calore rilasciato dalla reazione è maggiore del calore dissipato o rimosso e questo provoca un aumento incontrollato di T e P che può essere sufficiente a provocare la rottura del recipiente di reazione.

Nel secondo caso la reazione inizia in un punto per poi propagarsi all'intera massa di reazione, come la combustione di un vapore infiammabile all'interno di una condotta, l'esplosione di una nube di vapore, o la decomposizione di un solido instabile. Queste reazioni sono ulteriormente classificate in **detonazioni** e **deflagrazioni** a seconda della velocità assunta dal fronte di reazione all'interno della massa:

- **detonazione:** il fronte di reazione si muove all'interno della massa dei reagenti ad una velocità uguale o maggiore di quella del suono;
- **deflagrazione:** la velocità di propagazione del fronte di reazione è inferiore alla velocità del suono.

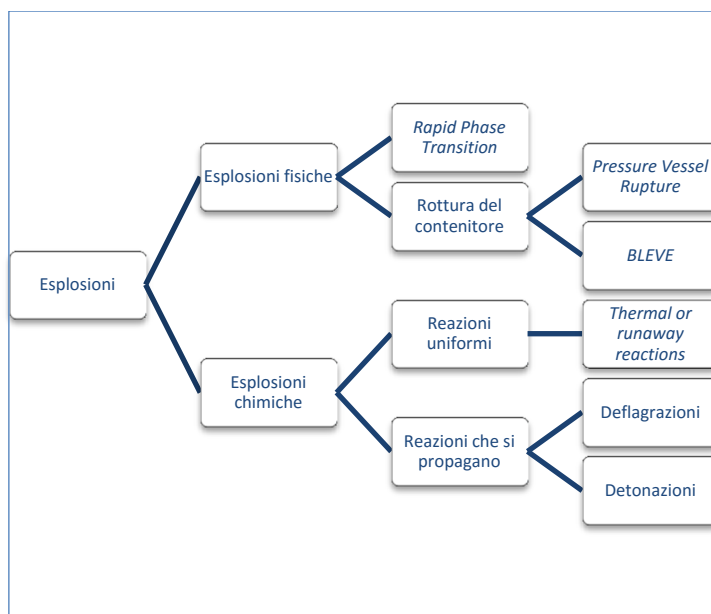


Figura 2. Classificazione delle esplosioni (D.A. Crowl)

Tabella 1. Esempi di vari tipi di esplosione

Rapid Phase Transition	Petrolio bollente pompato in un contenitore contenente acqua
	Apertura di una valvola di un pipeline, e contatto dell'acqua con petrolio bollente
BLEVE	Rottura di una cisterna che contiene propano
	Danno da corrosione di uno scambiatore di calore ad acqua bollente
Pressure Vessel Rupture	Rottura meccanica di un contenitore che contiene gas ad alta pressione
	Sovrapressurizzazione di un serbatoio (bombola, cisterna, ecc) contenente un gas
	Danno di un dispositivo di sfiato durante una sovrappressione
Reazioni uniformi	Runaway termico della massa di reazione all'interno di un reattore ad agitazione continua
Reazioni che si propagano	Combustione di vapori infiammabili in un serbatoio di combustibile liquido (innesco dell'incendio della fase vapore in equilibrio con la fase liquida)
	Combustione di vapori infiammabili in un pipeline (innesco dell'incendio della fase vapore in equilibrio con la fase liquida)

2.1.2 Incendio

L'INCENDIO può essere definito come la rapida ossidazione di materia combustibile con notevole sviluppo di fiamma, calore, fumo e gas caldi. Si tratta in pratica di una reazione chimica esoterma (combustione in atmosfera di ossigeno) tra un combustibile e un comburente, con una energia di attivazione che viene superata con l'innesco (Triangolo del fuoco, Figura 3) della miscela stessa, e produzione di sostanze chimiche a basso peso molecolare (prodotti di combustione), allo stato di gas o vapore, con una certa velocità di reazione. In particolare, l'innesco consente il raggiungimento, seppur locale, della temperatura di accensione caratteristica della miscela.

La fiamma è la parte visibile di un incendio ed è una miscela reagente di gas e solidi che emettono energia sotto forma di radiazioni visibili, infrarosse e in alcuni casi anche nell'ultravioletto. La struttura dello spettro di emissione di fiamma e l'intensità del fuoco dipendono dalla composizione chimica del materiale incendiato e dagli intermedi di reazione prodotti. Se la fiamma è sufficientemente calda (Temperatura di fiamma) i gas prodotti dalla combustione possono essere ionizzati e produrre un plasma.

Nella maggior parte dei casi, un incendio provoca anche una **conflagrazione**. Ad esempio, nel caso di incendio di materiali organici come il legno, o nel caso di combustione incompleta di un gas, le particelle solide incandescenti di particolato carbonioso (in ambito tecnico anche indicato con il termine inglese di *soot*) producono il caratteristico colore rosso arancio della fiamma con uno spettro continuo.

Se non sono presenti uno o più dei tre elementi della combustione sopra indicati, questa non può avvenire e se l'incendio è già in atto si determina l'estinzione della reazione di combustione

Se la velocità della reazione di combustione esoterma, e, quindi la produzione del calore e dei prodotti a basso peso molecolare, supera un certo limite, il fenomeno assume la connotazione di una ESPLOSIONE.

Le fonti di **innesco** possono essere: fiamme, scintille (corto circuito, accumuli di cariche elettrostatiche dovute anche a sfregamento tra particelle a bassa granulometria, corpi arroventati).

Nell'evoluzione dell'incendio si possono individuare quattro fasi caratteristiche [3], che si succedono nel tempo:

1. Fase Iniziale
2. Estensione
3. Incendio generalizzato
4. Estinzione

La durata della FASE INIZIALE dipende diversi fattori che dipendono dalla natura fisico-chimico del combustibile (infiammabilità e velocità di propagazione della fiamma), dalla distribuzione del combustibile nell'ambiente e dalla geometria e volume dell'ambiente (che influenzano la velocità di propagazione della fiamma e del calore).



Figura 3. Triangolo del fuoco

L'ESTENSIONE è caratterizzata da: ridotta visibilità a causa dei prodotti della combustione; produzione di gas tossici e corrosivi; aumento della velocità di combustione; aumento dell'energia e della temperatura di irraggiamento.

L'INCENDIO GENERALIZZATO - (*flash over*) è caratterizzato principalmente da: brusco aumento della temperatura; aumento della velocità di combustione; aumento dell'emissione di fumi e gas; autoaccensione di tutti i materiali combustibili (a causa del raggiungimento della loro temperatura di auto ignizione).

Raggiunta l'accensione completa dei materiali combustibili presenti nell'incendio, il fenomeno comincia a rallentare e la temperatura comincia a decrescere fino all'ESTINZIONE dell'incendio.

Il fenomeno è rappresentato schematicamente in Figura 4.

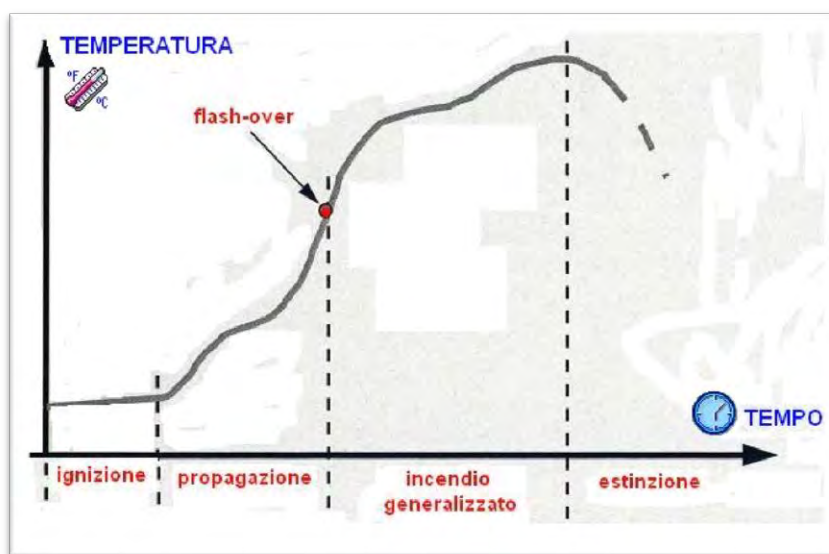


Figura 4. Fasi di un incendio (Fonte: ¹)

2.1.3 Infiammabilità di una sostanza

Una sostanza infiammabile è caratterizzata da molteplici grandezze chimico-fisiche, tra le quali [4]: la Temperatura di infiammabilità (o Punto di infiammabilità), la Temperatura di autoaccensione, la Temperatura di ignizione, il Limite inferiore di infiammabilità (*Low flammability limit*, LFL) e Limite superiore di infiammabilità (*Upper flammability limit*, UFL) detti anche limite inferiore e superiore di esplosibilità (LEL e UEL), l'Energia minima di innesco.

Di queste grandezze si fornisce una breve descrizione:

1. **Temperatura di infiammabilità:** o "punto di infiammabilità" o, anche, "punto di fiamma" (in inglese *flash point*) di un combustibile è la temperatura più bassa alla quale si formano vapori in quantità tale che in presenza di ossigeno (aria) e di un innesco danno luogo al fenomeno della combustione.
2. **Temperatura di autoaccensione:** detta anche "temperatura di autoignizione (AIT)", è la temperatura minima alla quale la sostanza combustibile inizia spontaneamente a bruciare in presenza di ossigeno, senza sorgenti esterne di innesco (come fiamme o candele). La stessa temperatura costituisce infatti innesco sufficiente alla combustione.
3. **Temperatura d'ignizione:** è la temperatura minima alla quale deve essere portata una sostanza combustibile perché si inneschi la sua combustione. Il valore della temperatura d'ignizione viene

¹ [https://www.lsgalilei.org/elearning/626/document/Prima Fase/2. Dinamica di un incendio.htm](https://www.lsgalilei.org/elearning/626/document/Prima_Fase/2._Dinamica_di_un_incendio.htm)

usato per definire anche l'infiammabilità di una sostanza, infatti questa è tanto più infiammabile quanto più bassa è la sua temperatura d'ignizione.

4. **Campo di infiammabilità:** è l'intervallo di concentrazione percentuale massima e minima (cioè i **limiti di infiammabilità**) di un gas o del vapore di un liquido combustibile miscelato con un comburente (generalmente aria), tra i quali può avvenire la combustione in presenza di un innesco. Il campo di infiammabilità è definito da un **limite superiore di infiammabilità (L_s)** e da un **limite inferiore di infiammabilità (L_i)**. Al di sotto del limite inferiore il gas non è abbastanza concentrato per infiammarsi, infatti benché un innesco possa produrre una reazione combustibile-comburente, la reazione non si propaga all'interno della miscela. Al di sopra del limite superiore, viceversa, l'atmosfera è ricca del gas ma scarsa di comburente.
5. **Energia minima di innesco (o accensione):** è la minima quantità di energia in grado di innescare un'atmosfera esplosiva; è una specifica caratteristica della sostanza e dipende dalla concentrazione del combustibile. In Tabella 2² vengono forniti i valori della energia minima di innesco per alcuni solventi organici:

Tabella 2: Energia minima di innesco di alcuni vapori (P. Cardillo)

Combustibile	E_{min} , mJ	Combustibile	E_{min} , mJ
benzene	0,55	cicloesano	1,380
cicloesene	0,525	ciclopentano	0,540
ciclopropano	0,240	dimetilsolfuro	0,480
etere dietilico	0,490	etere dimetilico	0,290
etil ammina	2,400	etilenimmina	0,480
furano	0,225	isoottano	1,350
isopropil ammina	2,000	metil etil chetone	0,530
metil formiato	0,400	solfuro di carbonio	0,015
tetraidrofurano	0,540	tiofene	0,390

2.1.4 Individuazione dei sistemi di estinzione

Esaminando il "Triangolo del fuoco" di Figura 3, si deduce che lo spengimento di un incendio può avvenire attraverso l'interruzione di questa triplice relazione, incluso lo sviluppo di calore dalla reazione esotermica di combustione. Ciò stante, i meccanismi di spengimento di un incendio sono essenzialmente tre:

- **esaurimento del combustibile:** allontanamento o separazione della sostanza combustibile dal focolaio d'incendio;
- **soffocamento:** separazione del comburente dal combustibile o riduzione della concentrazione di comburente in aria;
- **raffreddamento:** sottrazione di calore fino ad ottenere una temperatura inferiore a quella necessaria al mantenimento della combustione.

Si tratta di azioni di tipo fisico, espletate dalla maggior parte degli agenti estinguenti. A queste vanno aggiunte azioni di tipo chimico, effettuate sia a livello di inibizione della reazione combustione che della sua cinetica (anticatalisi).

Nel complesso, le modalità di estinzione di un incendio sono quattro e consistono in azioni specifiche realizzate **anche** attraverso l'uso di agenti estinguenti:

² P. Cardillo in: http://www.unipd-org.it/rls/Lineeguida/Esplosione/Esplosioni_Gas_Vapori_Polveri.pdf

- **Raffreddamento.** Consiste nella sottrazione di calore dalla combustione fino a ricondurre il combustibile a **temperatura inferiore a quella di “accensione”** (per evitare riaccensioni spontanee successive) e, se possibile, al di sotto della **temperatura di infiammabilità**. L’efficacia di questo effetto è data dal rapporto fra la quantità di calore prodotta dalla combustione e quella che si riesce ad asportare con l’estinguente.
- **Separazione.** Consiste nella eliminazione del contatto tra combustibile e comburente, oppure nella rimozione del combustibile dalla zona di combustione. Ciò può essere ottenuto mediante: intercettazione del flusso di un combustibile liquido o gassoso che fluisce in una condotta; rimozione di materiale combustibile solido non ancora coinvolto nell’incendio; impiego di schiuma antincendio, teli antifiama, acqua ecc..
- **Soffocamento.** Consiste nell’abbattimento della concentrazione del comburente (generalmente l’ossigeno presente nell’aria) al di sotto di quella minima capace di sostenere una combustione (oltre il limite superiore di infiammabilità). L’effetto di soffocamento è realizzabile impedendo l’apporto di ossigeno alla combustione eliminando quindi una delle condizioni indispensabili per il mantenimento della combustione stessa. L’azione di soffocamento può anche avvenire per diluizione del comburente, cioè riducendo il tenore di ossigeno presente nell’atmosfera circostante l’incendio immettendo nell’ambiente un gas “estraneo” Anidride carbonica (CO₂), azoto (N₂).
- **Inibizione.** Si tratta di intervenire sul meccanismo radicalico della reazione di combustione e sulla sua cinetica, aumentando l’energia di attivazione (catalisi negativa o anticatalisi) e/o inibendo la formazione di radicali attraverso l’uso di polveri o idrocarburi alogenati.

I principali agenti estinguenti sono:

- acqua
- gas inerti: azoto, anidride carbonica
- polveri
- schiuma
- idrocarburi alogenati (Halon)
- agenti estinguenti alternativi all’Halon

In Tabella 3 sono stati ricapitolati, per alcune tipologie di estinguenti, i meccanismi di azione sul fuoco e gli effetti sull’uomo che vengono mitigati attraverso l’uso di adeguati Dispositivi di Protezione Individuale. La scelta dell’agente estinguente si effettua sulla base della determinazione della “Classe di fuoco” (Figura 5, pg.14).

Tabella 3. Principali agenti estinguenti e loro meccanismi di azione

ESTINGUENTE	EFFETTI SULL’UOMO	TIPOLOGIA DI AZIONE			
		SEPARAZIONE	SOFFOCAMENTO	RAFFREDDAMENTO	INIBIZIONE CHIMICA
Acqua					
Anidride carbonica	Congelamento (e soffocamento)				
Polvere	Irritazione occhi e vie respiratorie				
Schiuma					
Idrocarburi alogenati	Possibile formazione di sostanze tossiche per decomposizione				

LEGENDA	Qualità dell’AZIONE ESTINGUENTE			
		BUONA	MEDIOCRE	NULLA

2.1.5 Determinazione della classe di fuoco







Gli incendi, o i fuochi, secondo la Norma UNI EN 2:2005, vengono distinti in **cinque classi**, secondo lo stato fisico dei materiali combustibili:

- **Classe A:** incendi di materiali **solidi** con formazione di braci (carta, cartoni, libri, legna, segatura, trucioli, stoffa, filati, carboni, bitumi grezzi, paglia, fuliggine, torba, carbonella, celluloidi, pellicole cinematografiche di sicurezza, materie plastiche, zolfo solido, etc).
- **Classe B:** incendi di **liquidi** infiammabili e solidi che possono liquefare (petrolio, vernici, nafta, benzina, alcool, oli pesanti, etere solforico, glicerina, gomme liquide, resine, fenoli, zolfo liquido, trementina, ...) In funzione della **temperatura di infiammabilità** i liquidi combustibili vengono raggruppati in tre categorie:
 - o **Categoria A:** liquidi aventi temperatura di infiammabilità inferiore a 21°C
 - o **Categoria B:** liquidi aventi temperatura di infiammabilità compresa tra 21°C e 65°C
 - o **Categoria C:** liquidi aventi temperatura di infiammabilità oltre 65° e fino a 125°C.
- **Classe C:** incendi di **gas** infiammabili (metano, propano, g.p.l., cloro, gas illuminante, acetilene, idrogeno, cloruro di metile,).
- **Classe D:** incendi di **metalli** combustibili e sostanze chimiche contenenti ossigeno comburente (magnesio, potassio, fosforo, sodio, titanio, alluminio, electron (Al-Mg), carburi, nitrati, clorati, perclorati, perossidi ...).
- **Classe F:** incendi che interessano sostanze usate nella cottura (oli e grassi vegetali o animali) (Classe introdotta con la norma EN-2 del 2005).

Gli **incendi di natura elettrica** nelle apparecchiature in tensione, **un tempo definita «classe E»** - termine oggi inusuale. Rientrano in questa categoria gli incendi di trasformatori, armadi elettrici, quadri, interruttori, cavi, ed in generale utilizzatori in tensione.

Figura 5. Tabella esemplificativa della scelta degli agenti estinguenti (Fonte: ³)

CLASSE DI INCENDIO	MATERIALI DA PROTEGGERE	SOSTANZA ESTINGUENTI						
		ACQUA GETTO	ACQUA NEBUL.	SCHIUMA	ANIDRIDE CARBON.	POLVERE	IDROC. ALOGEN.	
A	INCENDI DI MATERIALI SOLIDI COMBUSTIBILI, INFIAMMABILI ED INCANDESCENTI	legnami, carta e carboni						
		Gomma e derivanti						
		Tessuti naturali						
		Cuoio e pelli						
		Libri e documenti						
		Quadri, tappeti pregiati e mobili d'arte						
B	INCENDI DI MATERIALI E LIQUIDI PER I QUALI È NECESSARIO UN EFFETTO DI COPERTURA E DI SOFFOCAMENTO	Alcool, eteri e sostanze solubili in acqua						
		Vernici e solventi						
		Oli minerali e benzine						
		Automezzi						
C	INCENDI DI MATERIALI GASSOSI INFIAMMABILI	Idrogeno						
		Metano, propano						
		butano						
		Etilene, propilene o acetilene						
D	INCENDI DI SOSTANZE CHIMICHE SPONTANEAMENTE COMBUSTIBILI IN PRESENZA DI ARIA, REATTIVE IN PRESENZA DI ACQUA O SCHIUMA CON FORMAZIONE DI IDROGENO E PERICOLO DI ESPLOSIONE	Nitrati, nitrili						
		clorati e perclorati						
		Alchilati di alluminio						
		Peroossido di bario, di sodio e di potassio,						
		Magnesio Manganese						
		Sodio e potassio						
Alluminio in polvere								
F	INCENDI DI GRASSI ED OLI CUCINA - RISTORANTI GRANDI COMUNITÀ	Cappe - filtri						
		Condotti aspirazione						
		Piani cottura						
	INCENDI DI APPARECCHIATURE ELETTRICHE SOTTO TENSIONE	Trasformatori						
		Alternatori						
		Quadri						
		Interruttori						
		Motori elettrici						

 VIETATO L'USO	 SCARSAMENTE EFFICACE	 EFFICACE
 EFFICACE MA COMPROMETTE I MATERIALI	 SPENGONO L'INCENDIO	 PERMESSA PURCHE' EROGATA DA IMPIANTI FISSI

³ "Sostanze estinguenti estintori e impianti fissi rev0". Ministero dell'Interno, Dipartimento dei Vigili del Fuoco del Soccorso Pubblico e della Difesa Civile, Direzione Centrale per la Formazione, Area I – Coordinamento e Sviluppo della Formazione. Versione 1.0 - Dicembre 2010.

2.2 Incendio ed esplosione di batterie Litio-ione: modi di guasto, venting e runaway

All'aumentare della temperatura interna, inizia una serie di fenomeni (reazioni chimiche) indesiderati, generalmente esotermici, che possono essere controllati se si mantiene il controllo dei flussi di calore. raggiunto un valore critico (la T_{onset}) si innesca il processo di *runaway* della cella (Figura 6): la quantità di calore prodotto nell'unità di tempo dalle reazioni che si innescano, non è più asportabile dai sistemi presenti. L'accumulo di calore non dissipato induce ulteriori fenomeni. Alcune delle cause iniziali di reazioni esotermiche e le loro conseguenze, sono presentate in Figura 7 e in Figura 8, secondo i diversi punti di vista degli autori.

Un altro autore [11] ci fornisce (Figura 9) un'altra catena di eventi, per certi versi sovrapponibile a quella di Figura 6.

E' nostro interesse, attraverso lo studio della bibliografia raccolta ([1], [5], [6],[7], [8], [9], [10], [11]) , definire la catena di eventi indesiderabili che si innesca all'aumentare della temperatura interna di una cella Litio-ione, definire le caratteristiche del "punto di non ritorno", definita come T_{onset} negli studi calorimetrici, effettuare una stima della T_{max} raggiunta dalla fiamma e del calore sviluppato dalla combustione completa. Ed infine, una stima delle caratteristiche dell'onda di pressione correlata ad una esplosione.

Thermal runaway of lithium-ion batteries is often described as a three-step, self-propagating process:

- (1) In the first (rate-limiting) step, immediately following the cell's abuse, anodic reactions start at about 80–90 °C. As temperature rises above 120 °C, decomposition of the SEI layer accelerates, leading to reduction of the electrolyte at the lithiated graphitic negative electrode.
- (2) In the second step, exothermic reactions at the positive electrode start as the temperature rises above 140 °C. Typically, oxygen rapidly evolves from the cathode material at this stage.
- (3) The cathode decomposes and the electrolyte becomes exothermically oxidized at the onset temperature of >180 °C, yielding at high rate temperature rise (≥ 100 °C per minute).

Thermal runaway and heat evolution in lithium-ion cells depend on the cell's state of charge (the higher the charged voltage the lower the process onset temperature) and on the cycling history of the cell, the applied load and the type of the cell.

Figura 6. Una delle descrizioni degli stadi del runaway termico di una cella Litio-ione [3]

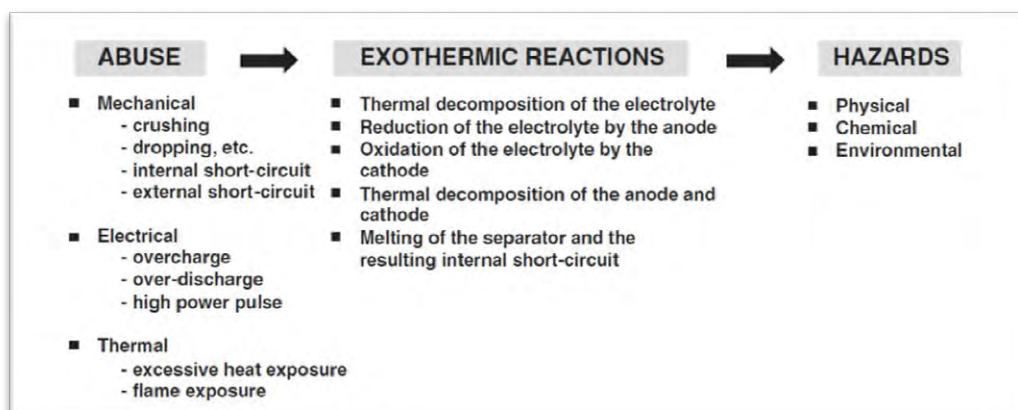


Figura 7. Cause iniziali, reazioni indesiderate e pericoli correlati al guasto di batterie Litio-ione [5]

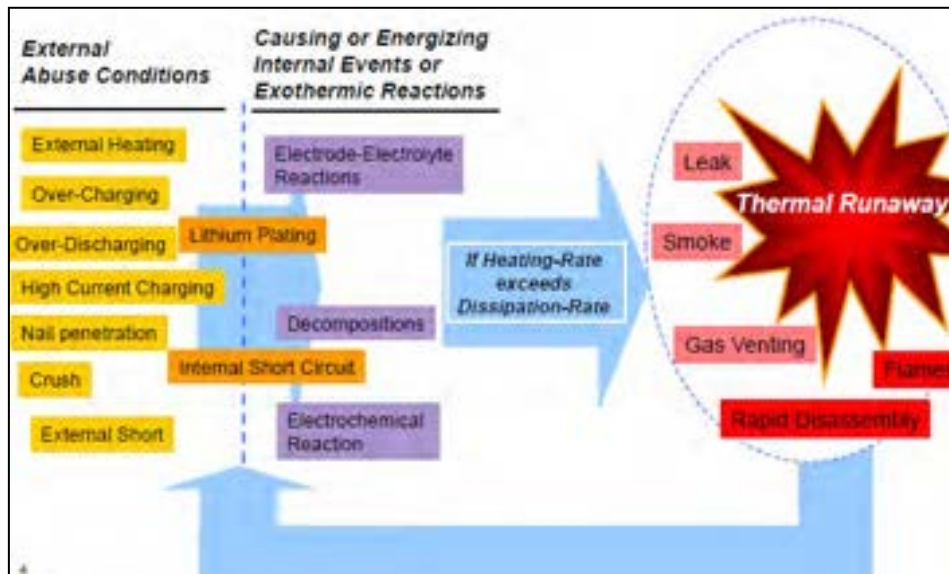


Figura 8. Cause iniziali, reazioni indesiderate e pericoli correlati al guasto di batterie Litio-ione [2]

According to the current research, the first stage of the thermal runaway is initiated at the anode by the breakdown of the thin protecting SEI layer. Specifically, with carbon anodes and the LiPF₆ salt dissolved in organic carbonates, thermal runaway starts at approximately 80 °C, which is a rather low temperature that can be reached by exposing the cell to elevated ambient temperatures, overcharging the cell, or exposures to high charge or discharge currents. As the protection of the SEI layer breaks down, the electrolyte begins to exothermically react with the anode which prompts further increase of the cell's temperature and, if unchecked, is followed by: flammable hydrocarbon gases generation, internal cell pressure increase, separator meltdown (120–140 °C), and finally, the highly exothermic, oxygen-releasing cathode decomposition. The end result is the combustion of the highly pressurized flammable gases that have been generated within the cell. Lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) salt is believed to form a robust SEI on lithiated carbon surface, preventing any exothermic process until 170 °C as compared to an onset temperature of 80 °C with LiPF₆-ethylene carbonate (EC)-diethyl carbonate (DEC) [3].

Figura 9. Descrizione degli stadi del runaway termico di una cella Litio-ione secondo [11]

2.3 Dispositivi di protezione e controllo

Una cella litio ione è sicura se attentamente controllata. La perdita del controllo della temperatura interna della cella provoca l'innescò di una serie di reazioni indesiderate che possono culminare in reazioni autoacceleranti di decomposizione completa dei materiali attivi e dell'elettrolita (*runaway* della cella) con conseguente esplosione ed incendio.

A tal fine dispositivi di protezione e controllo sono presenti sia a livello di cella che a livello di batterie, e a livello di sistemi di accumulo di dimensioni elevate (centinaia o migliaia di celle) (Tabella 4).[5]

Generalmente questi dispositivi hanno un ragionevole livello di **affidabilità**: se combinati ad altre misure di sicurezza possono portare il **rateo di guasto** di una cella nel campo del valore 10^{-7} (1 cella ogni 10 milioni di celle), un valore assolutamente apprezzabile dagli analisti di rischio.

Tabella 4. Dispositivi di protezione e controllo

A livello di Cella	A livello di Batteria
▶ Materiali e SEI	▶ Progettazione (per migliorare lo scambio termico)
▶ PTC	▶ BMS
▶ current interruption devices (CID)	▶ PCM
▶ rupture disks or cell vents	

2.3.1 Dispositivi di protezione e controllo all'interno della cella

SCelta DEI MATERIALI

La scelta dei materiali con cui sono realizzate le celle, oltre a determinarne le caratteristiche prestazionali, ne condiziona la sicurezza.

Catodi diversi (Figura 10) hanno diversi potenziali all'equilibrio (V) e diverse capacità specifiche (Q, espressa in mAh/g): all'aumentare del potenziale e/o della capacità specifica, maggiore è l'energia immagazzinata nella cella.

Possono essere utilizzati elettroliti relativamente ininfiammabili [12]. Oppure è possibile aggiungere come additivi [7, 7bis], dei ritardanti di fiamma che riducono la concentrazione di atomi di idrogeno, con formazione di radicali OH e poi H₂O. Questi additivi appartengono a due principali categorie di sostanze chimiche: composti che contengono fosforo e composti che contengono alogeni.

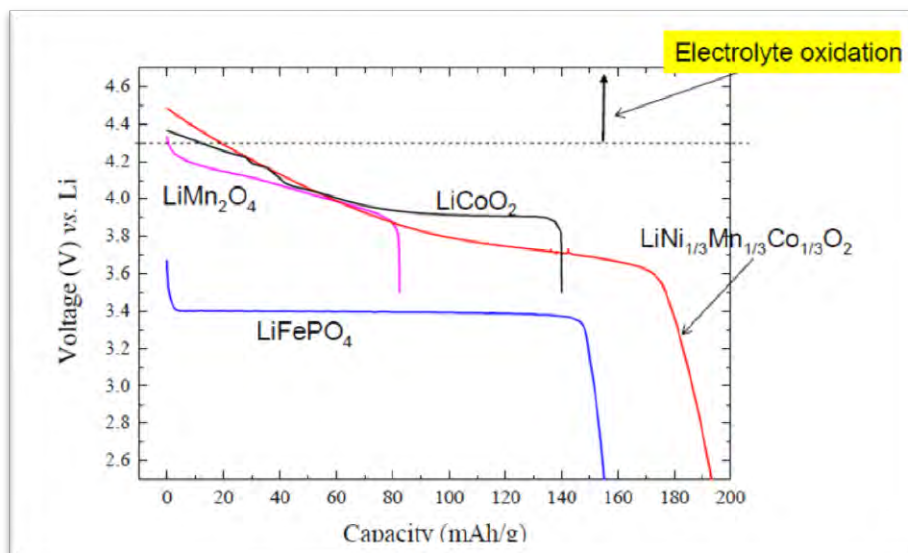


Figura 10. Potenziali all'equilibrio per catodi di composizione chimica diversa. Fonte [13]

SEI

Al termine del processo produttivo, una cella litio ione è scarica. Prima di lasciare la fabbrica, viene sottoposta ad una prima carica, nel corso della quale parte dell'elettrolita (i carbonati) vengono ridotti e i prodotti di questa reazione si depositano sulla superficie dell'anodo, per formare l'interfaccia solido liquido

tra il corpo dell' elettrolita e l'elettrodo di grafite. Questa interfaccia solida è denominata SEI (Solid Electrolyte Interphase) ed ha la funzione di consentire al litio di intercalarsi all'interno della grafite, ma previene anche la decomposizione dell'elettrolita diventando fondamentale per la sicurezza della cella (Figura 11, Figura 12 e Figura 13).

In the LiPF_6 salt and organic carbonates containing electrolytes, the SEI film is a passivating surface film on the anode (e.g., a graphite particle) consisting of Li-alkyl-carbonates, polymeric carbonates, and lithium fluoride and is formed on the surface of particles via either the direct decomposition of the solvents to form a precipitate layer, or the co-intercalation of solvated lithium ions and their decomposition beneath the surface in the initial stage of lithium intercalation (exfoliation), during the first few cycles.

Figura 11. Formazione del SEI in celle Litio-ione[5]

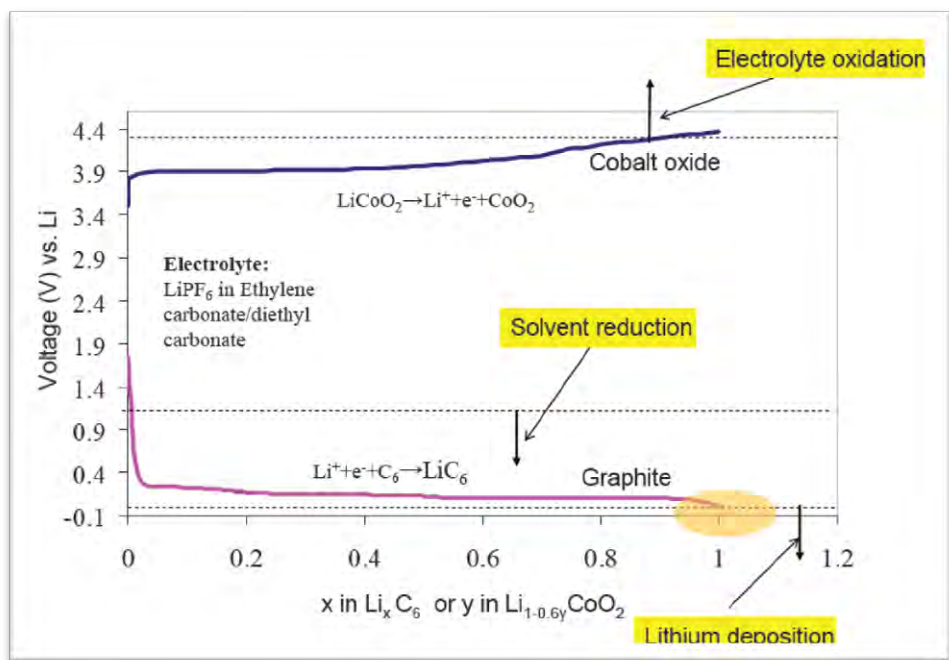


Figura 12. Prima carica di una cella Litio-ione (Fonte: [13])

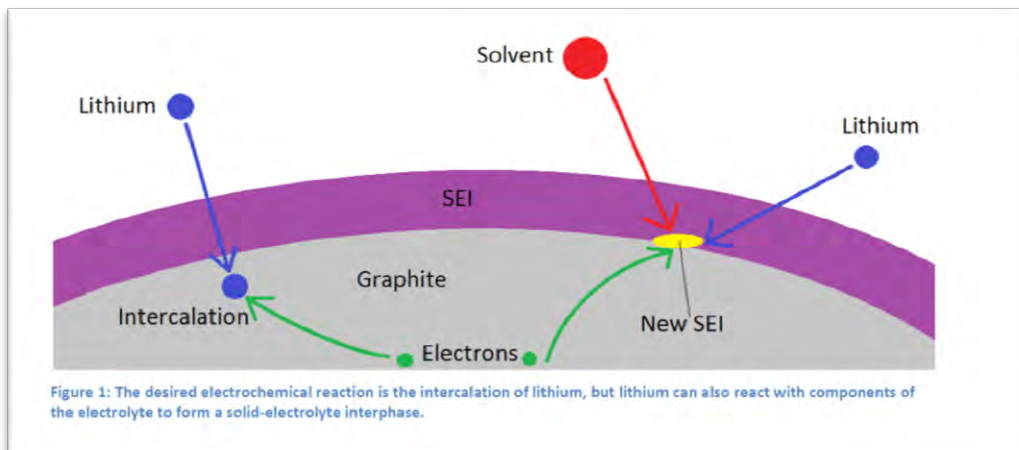


Figura 13. Funzioni del SEI [14]

PTC

Il PTC (Positive Temperature Coefficient) [5] è un dispositivo a forma di disco costituito da un materiale con un coefficiente termico di espansione positivo. Esso è utilizzato solitamente nelle celle cilindriche, come la Sony 18650. Si tratta di una membrana costituita da una matrice di polietilene nella quale sono dispersi materiali conduttivi. In genere si trovano in testa alla cella (Figura 14): in caso di sovracorrente, come accade nel caso di un cortocircuito esterno, il polimero si riscalda e si espande. L'espansione del polimero provoca l'aumento della resistività elettrica del PTC e la diminuzione del flusso di corrente all'interno della cella. Nel caso in cui venga rimosso il cortocircuito esterno, il PTC può raffreddarsi e ritornare allo stato iniziale, provocando la diminuzione della resistenza della cella e, di nuovo, il regolare passaggio di corrente. Il PTC si può utilizzare solo in certi casi, a causa dei suoi punti di debolezza. Alcuni casi danneggiano in modo tale da diventare sorgenti di innesco, sprigionando scintille o fiamme.

CID

Anche questi dispositivi sono, in genere, presenti su celle cilindriche piccole, del tipo 18650. Il CID (Current Interruption Device) interviene contenendo la sovrappressione interna dovuta ai gas che si formano negli stadi iniziali del *runaway*.

I CID sono interruttori meccanici incorporati in testa al cilindro, nella stessa posizione dei PTC, e sono collegati alla linguetta dell'elettrodo positivo e al terminale positivo della cella. Nel caso di eccessivo aumento della pressione interna durante la fase di carica, il CID interrompe il collegamento tra il terminale e l'elettrodo positivo, aprendo il circuito e ostacolando la ulteriore carica, prevenendo la **Sovraccarica** l'inizio del runaway della cella, impedendone così la rottura catastrofica. Stesso scenario nel caso di **cortocircuito esterno**.

Il CID consente di mitigare gli effetti solo delle seguenti condizioni di abuso: sovraccarica; cortocircuito esterno.

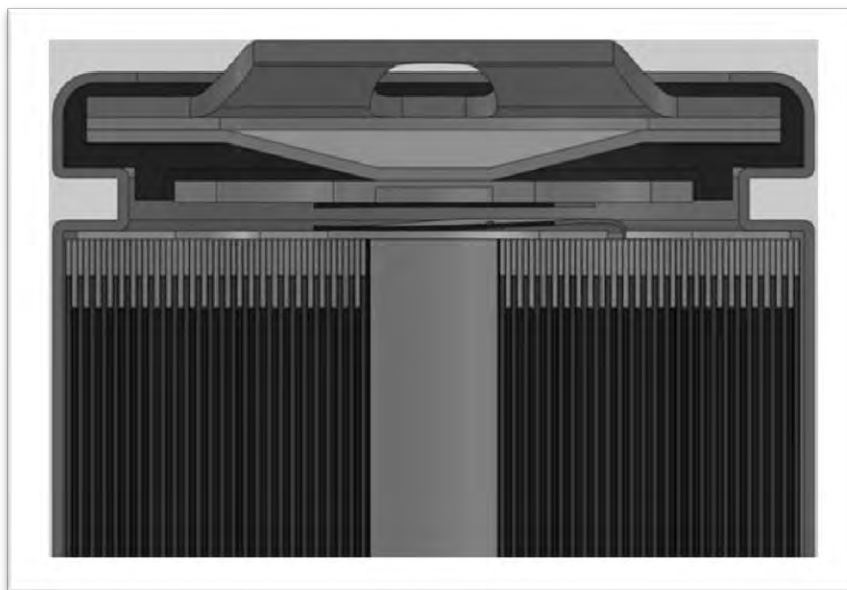


Figura 14. Sezione trasversale di una cella 18650 che mostra il CID e il PTC

DISCHI DI ROTTURA O VALVOLE DI SFIATO

L'aumento della pressione interna della cella può essere provocato da: invecchiamento, sovratemperatura, sovracarica.

L'aumento delle pressione interna accelera le reazioni chimiche all'interno e può promuovere l'innesco delle reazioni di *runaway*. Esso può anche provocare il danneggiamento meccanico della cella (ad esempio, una fessurazione o il cedimento in punti saldati), con possibile rottura del contenitore e esplosione e/o incendio. Di fatto, un danneggiamento del "case" può costituire un punto di ingresso dell'aria esterna: entrano ossigeno, il comburente necessario per la combustione dell'elettrolita, e acqua allo stato di vapore, che può reagire con le sostanze presenti nella cella.

Per mitigare l'effetto della sovrappressione, gli ingegneri di progetto hanno realizzato "dischi di rottura" o "dispositivi di sfiato" integrati nelle celle e che consentono lo sfiato dei gas **prima che la pressione interna assuma valori critici**. Generalmente questi dispositivi sono progettati in modo da indebolire il contenitore della cella in un determinato punto e consentire lo sfiato in una direzione specifica, tale da non provocare una catena di ulteriori eventi indesiderati.

2.3.2 Dispositivi di protezione e controllo all'esterno della cella

Quando la densità di energia della generazione di corrente di celle litio ione raggiunge e supera i 200 Wh/Kg, la cella contiene abbastanza energia elettrochimica per auto riscaldarsi in modo adiabatico e aumentare la sua temperatura interna oltre i 660° centigradi. Questa temperatura è al di sopra della stabilità termica dei materiali attivi e si trasforma nel rilascio di un quante applicativo significativo di energia a seguito della decomposizione del catodo, dell'anodo, e della combustione dell'elettrolita. Il vigore con cui l'energia chimica viene rilasciata e tale da consentire la propagazione degli eventi accaduti ad una singola cella, a quelle vicine.

La chiave per realizzare una batteria più sicura è:

- ✓ ridurre la probabilità che il guasto di una singola cella si propaghi alle altre;
- ✓ diminuire la severità di ogni guasto successivo.

CRITERI PROGETTUALI

Nel definire il **range di temperatura di funzionamento ottimale**, devono essere considerati molti fattori, talvolta in contraddizione tra di loro.

Per esempio il bilancio tra un lungo tempo di vita e le performance di una cella è ottenuto quando la temperatura media è tra i 25 e i 30° centigradi, ma la performance di una cella generalmente aumenta con l'aumentare della temperatura, in quanto di diffusione dello ione litio. Mentre all'aumentare della temperatura corrisponde una significativa riduzione della vita della cella: una diminuzione del 50% della aspettativa di vita di una cella è stata misurata per un incremento di temperatura di 10° (riferimento 45). Perciò un efficace sistema di gestione della temperatura deve assicurare un tempo di vita lungo per la batteria, non diminuire le caratteristiche di prestazione e, nel contempo tenere conto della sicurezza. Il **fattore forma**, diventa perciò critico per la gestione della temperatura interna: maggiore è la superficie di scambio con l'aria, maggiore la velocità di dissipazione del calore interno e, perciò, minore è il rischio che vengano raggiunti valori di temperatura interna con ovvie ripercussioni sulla sicurezza (Figura 15).

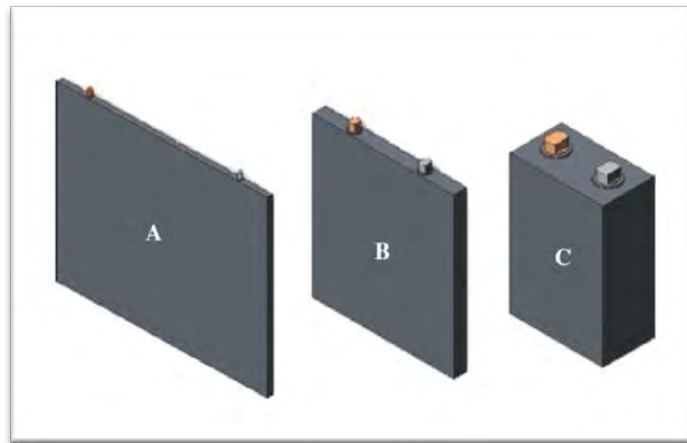


Figura 15. Tre diverse opzioni progettuali con diverse proprietà di scambio termico

BMS

Il BMS (Battery Management System) è un circuito elettronico utilizzato per assicurare che la cella operi nelle condizioni operative adatte ad assicurare la sicurezza e a interrompere il funzionamento delle batterie nel caso di guasto della cella o dello stesso BMS. Deviazioni dalle condizioni operative sicure possono essere provocate da fattori come piccole variazioni della capacità interna o della resistenza della cella e/o dell'auto scarica dovute alle modalità di fabbricazione; da cause esterne dovute all'ambiente in cui vengono utilizzate; dall'uso sbagliato (abuso).

Al BMS vengono affidate le seguenti funzioni:

1. Monitoraggio della temperatura (T)
2. Monitoraggio della tensione (V)
3. Controllo della carica e contattori di carica
4. Equalizzazione e bilancio delle celle
5. Ricircolo (rerouting) dell'eccesso di energia
6. Protezione dal corto-circuito
7. Controllo dei dispositivi attivi di raffreddamento (per esempio, le ventole)
8. Rilevamento e controllo di "alta corrente" (I)

PCM

I PCM (Phase Changing Materials) sono prodotti chimici, sostanze o miscele, in grado di assorbire calore attraverso il loro cambiamento di fase. Si tratta di fenomeni reversibili già sfruttati in molti settori industriali. E' allo studio il loro impiego nel controllo della temperatura di sistemi di accumulo elettrochimico [14, 15].

2.4 Qualità ed affidabilità

Nel caso di applicazioni ad alto valore aggiunto dei sistemi Litio-ioni, assicurare la qualità [16] dei sistemi di accumulo è cruciale in quanto, in caso di guasto, non è possibile intervenire, se non per evitare una

successione di eventi che possono culminare in una catena di eventi con rilevanti perdite economiche, danni a persone e all'ambiente.

L'affidabilità (in inglese: *reliability*) è una grandezza fondamentale per effettuare l'Analisi di Rischio con metodi strutturati quali la FMEA (Failure and Mode Effect Analysis), la FTA (Fault Tree Analysis) e l' Hazop (Hazard And Operability Study): i soli metodi che consentono di ottenere i parametri necessari per la valutazione dei rischi e per la progettazione di sistemi di prevenzione e protezione negli ambienti di utilizzo di queste tecnologie.

I due sistemi di gestione della **qualità** utilizzati dalle aziende produttive sono quelli sviluppati dall'ISO (International Organization for Standardization) e dall'ANSI (American National Standard Institute): si tratta di sistemi verificabili da Auditor e ben documentati.

L'applicazione di questi Standard richiede che le batterie siano dotate di un "pedigree" documentato, ovvero che sia garantita la qualità a partire dai prodotti chimici utilizzati per la costruzione della celle, fino ai contenitori e all'elettronica di gestione e controllo. In relazione agli usi finali, può essere richiesta dagli utenti finali, addirittura la tracciabilità di ogni singolo componente: la tracciabilità è fondamentale nei casi in cui si debbano dimostrare/ricercare le cause di non conformità o di guasto o, più semplicemente, nel caso in cui il costruttore voglia effettuare l'up-grade delle tecnologie.

Nell'industria aerospaziale i prodotti devono essere certificati secondo lo Standard AS9100 e alcuni produttori hanno sviluppato addirittura propri sistemi di qualità: è il caso della Boeing North America, con lo standard D6-82479.

L' **affidabilità** fa parte del *pedigree* di un sistema di accumulo e deve essere noto all'utilizzatore. Se non fornito dai costruttori, può essere ricavato da prove di prestazione ed è collegato al cosiddetto "rateo di guasto".

L'analisi di affidabilità è uno strumento dell'ingegneria utilizzato comunemente nella progettazione e nella produzione di prodotti ad alto valore aggiunto per fornire delle stime statistiche sulla capacità dei sistemi di funzionare senza guasti nell'ambito dei requisiti di qualità del prodotto.

Per quanto riguarda i sistemi avanzati di accumulo elettrochimico, l'analisi di affidabilità è una parte integrante dell'analisi di rischio effettuata con metodi strutturati con la FMEA (Failure Mode And Effect Analysis). Tale analisi prende in considerazione ogni componente del sistema utilizzando la propria stima del tempo di vita per le operazioni e lo stoccaggio in particolari condizioni, come la temperatura la pressione l'esposizione a elementi come ad esempio miscele e radiazioni e altre possibile condizioni che possono avere influenza sulla performance e sul tempo di vita.

L'output di una analisi di affidabilità è spesso espressa come una percentuale, data in condizioni specifiche e determinate, che fornisce il livello di confidenza che il sistema non si guasta.

Un valore, rappresentativo dell'affidabilità, comunemente utilizzato è l'MTBF (Mean Time Between Failure) che indica il tempo atteso di funzionamento di un sistema senza necessità di effettuare riparazioni. Sulla base delle proprie necessità di affidabilità, i clienti possono richiedere delle specifiche di prodotto tali che il sistema sia strettamente definito con un alto livello di confidenza per esempio il 98%.

Le equazioni che sono utilizzate per calcolare i fattori di affidabilità sono le seguenti:

$$R(t) = e^{-\lambda t}$$

$$MTBF = \frac{1}{\lambda}$$

Dove: **R(t)** è il fattore di affidabilità in funzione della durata minima di operatività senza guasto
λ è il rateo di guasto, per esempio il numero di guasti occorsi in un dato tempo di operatività del sistema

T è il tempo di missione, espresso in unità di tempo (ad esempio, ore)

Un Esempio servirà a far capire l'importanza di questa grandezza: se le specifiche di un prodotto richiedono un'affidabilità del sistema del 99% per un tempo di missioni 200 ore. In questo caso $R(t) = 0,990$. Dalle formule precedenti, si ricava l'MTBF che è pari a 19.990 ore. Che significa che il sistema in esame deve essere realizzato in modo da assicurare un guasto ogni 19.990 ore di funzionamento.

3 Un Caso Studio

Nel corso del ciclaggio di 4 celle EIGC020, finalizzato al test dei quattro canali di un ciclatore, si è sviluppato un incendio interrotto dall'utilizzo di un estintore. Tre su quattro celle sono state completamente distrutte dal fuoco. La modalità di estinzione ha provocato una deviazione della fiamma verso il ciclatore che ha riportato danni ai connettori. Hanno subito danni anche i cavi di collegamento. Nessun danno a persone. (Figure 16, 17 e-18).

3.1 Descrizione

La prova prevedeva 3 o 4 cicli condotti nel campo di normale funzionamento delle celle e a bassa corrente, circa 5 A, ovvero operando in C/4. La tensione iniziale era di circa 3,6 V. La tensione di lavoro a cui dovevano essere sottoposte le celle, era tra i 3.0V e i 4.15V, rientrando nei limiti di funzionamento individuati dal costruttore.

Le 4 celle (del tipo Li-NMC, 20Ah) erano già state utilizzate in altri esperimenti e non era nota la loro storia. Le misure di tensione effettuate erano compatibili con celle ancora in vita (3,6 V). Ciascuna cella era stata avvolta in una pellicola di Mylar (fonde a 200°C), sono state poste una accanto all'altra alla distanza di circa 4 cm, e infine appoggiate su un banco di lavoro. Il ciclatore era alla distanza di circa 1 metro ed i collegamenti celle/canali ciclatore sono stati effettuati con cavi provenienti dall'alto.

Il primo dei 3 cicli previsti, prevedeva una prima ricarica completa di tutte le celle in prova e poi una scarica completa. Perciò, la prova inizia con una carica distinta su tutte le 4 celle, ma dopo poco tempo, sulle celle n. 2, n. 3 e n. 4, termina la carica perché hanno raggiunto la tensione limite di carica, mentre prosegue sulla cella n.1 in quanto la tensione rimaneva ancora di valore basso e, comunque, all'interno del campo di funzionamento.

Dopo circa due ore, l'operatore ritorna in laboratorio per preparare altre prove con nessuna relazione con quelle in corso. Passano pochi istanti, e un sibilo lo induce a rivolgersi verso il ciclatore e si accorge che proveniva dalla cella n. 1 che si stava gonfiando. L'operatore decide di andare al ciclatore ed interrompere l'erogazione di corrente. Fatti pochi passi (siamo nell'ordine della decina di secondi) inizia l'incendio della cella n.1. L'operatore interviene con un primo estintore che non funziona. Utilizza il secondo, probabilmente a polvere (No polvere di rame per incendi classe D). Nel frattempo la fiamma investe le celle adiacenti e ne induce l'incendio (circa un minuto: scenario di partecipazione al fuoco/abuso termico). Durante l'utilizzo dell'estintore, le fiamme vengono deviate dalla pressione dell'estinguente, verso il ciclatore fondendo i connettori. Viene parzialmente salvata la cella n. 4.

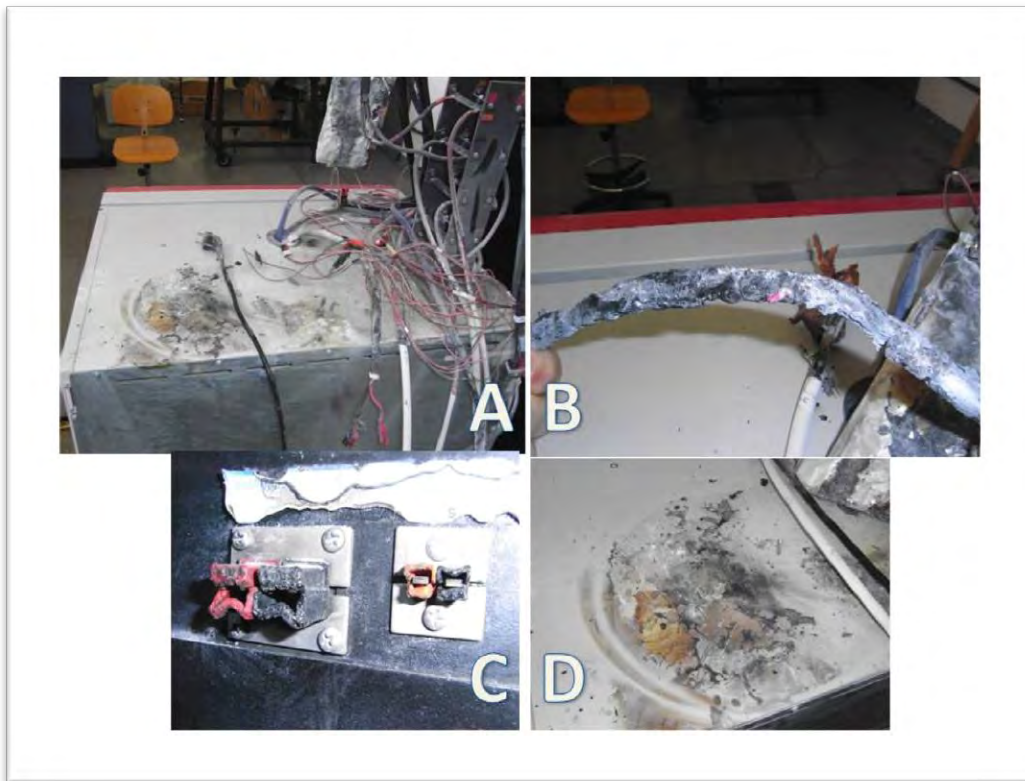


Figura 16. Danni subiti dalla zona di prova (A e D), dai cavi di collegamento (B), dai connettori presenti sul ciclotrone (C).



Figura 17. Danni subiti dalle celle: in primo piano la cella n. 4, in secondo piano, residui delle altre celle.

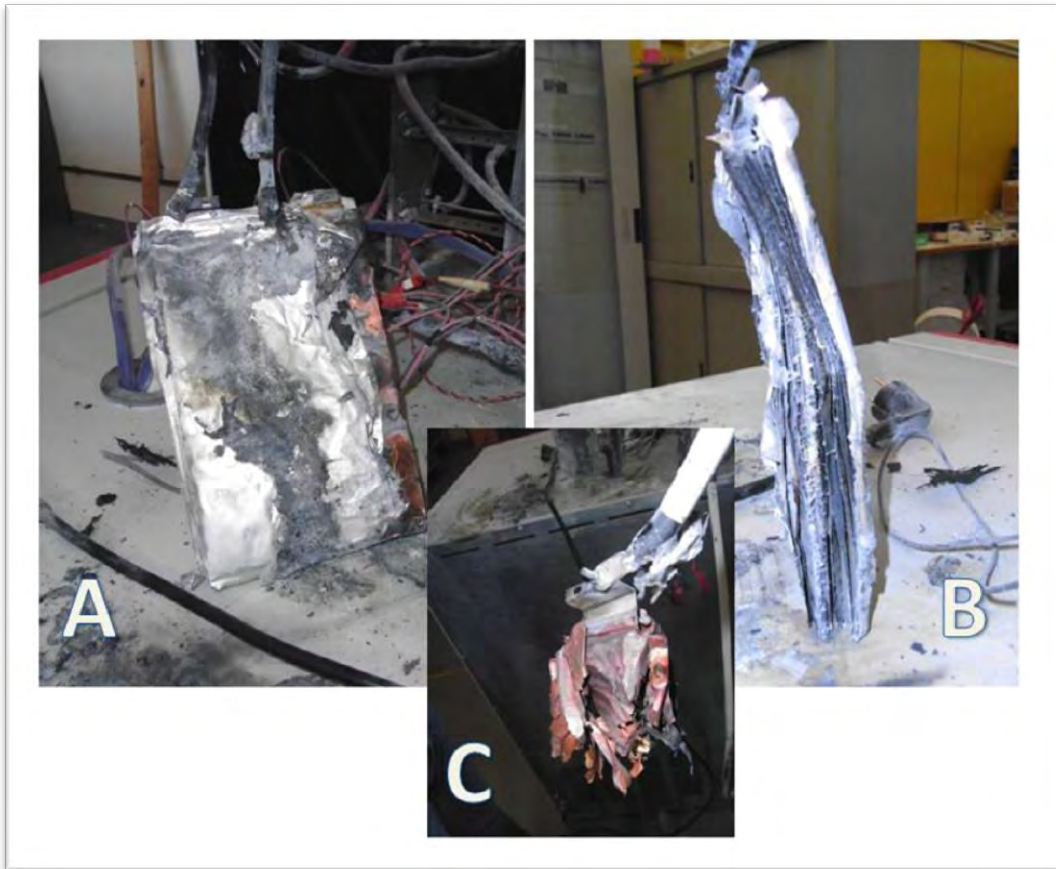


Figura 18. Particolari della cella n. 4 (A e B) e di un residuo delle altre celle (C)

3.2 Discussione

L'operatore si è accorto dell'avvenimento solo per una singolare coincidenza. La presenza di un sistema di controllo della temperatura avrebbe potuto interrompere la carica della cella.

Egli, per limitare o estinguere l'incendio, ha utilizzato i normali estintori in dotazione degli ambienti di lavoro peggiorando i danni causati dall'incendio, ovvero estendendoli alle attrezzature di prova. Nel caso di non intervento gli effetti, probabilmente, avrebbero interessato solo l'area in cui erano installate le celle. E' critica, sia la scelta dell'estintore (ovvero dell'estinguente) che la modalità di utilizzo .

Di fatto, la cella n.1 si è comportata come una resistenza.

Il peso di una di queste celle è di circa 400g. Al termine dell'incidente di tre celle su quattro era rimasto meno di 150 g, con una perdita in peso di 1100 g, interamente combusti.

A questo punto, sorgono alcune domande. Le seguenti:

1. Perché la cella n.1 si è gonfiata e poi incendiata?
2. E' esplosa? Oppure si è attivato il dispositivo di *venting* a causa della sovrappressione interna?
3. Era presente il dispositivo di *venting* nelle celle in esame?
4. La cella è andata in *runaway*, oppure è avvenuto solo il rilascio dei solventi organici che costituiscono l'elettrolita?
5. *Overcharging*? Oppure, più semplicemente, si era in presenza di una cella giunta a fine vita o danneggiata?

6. Quale temperatura ha raggiunto la fiamma che si è sviluppata dalla cella n.1? Quale la quantità di calore liberata? A che velocità? Se le celle fossero state più distanti, sarebbe accaduto lo stesso l'effetto "domino"?
7. La pellicola di Mylar, utilizzata come isolante termico, può aver facilitato l'autoriscaldamento della cella, diminuendone la capacità di scambio termico?
8. E' vero che se l'operatore non fosse intervenuto con un estintore, sarebbe stato possibile limitare i danni provocati dall'incendio? E, quale estintore ha utilizzato?
9. Nel corso della combustione era rilevabile la presenza di sostanze tossiche?

Per dare risposta a tali domande, sono state acquisite le specifiche tecniche delle celle e la composizione chimica della cella (Figura 19 e Tabella 5).

Come già noto le sostanze infiammabili presenti nella cella sono i carbonati organici. Quelle combustibili sono il carbonio all'anodo, il PVDF e LiPF₆. Ma cosa succede dell'alluminio, del rame e del catodo? Per ottenere una perdita di peso di circa 350 g, il calore e l'ossigeno devono aver trasformato tali composti: fusione dei metalli, reazioni con l'ossigeno o con le altre sostanze, hanno prodotto composti volatili, non rintracciabili sul piano di lavoro (Figura 13, immagini A e D). Si pensi che il rame fonde a circa 1085°C e bolle a circa 2570 °C. L'alluminio, invece, fonde prima, a circa 660°C e bolle a circa 2520 °C, simile alla temperatura di ebollizione del rame. Occorrerà raccogliere le informazioni chimico-fisiche di queste sostanze ed, inoltre, approfondire l'argomento in letteratura: [9], [17], [18], [19].

La domanda n. 6 e la n.2 ci hanno indotti a cercare informazioni sul calcolo della pressione che si può sviluppare a seguito di esplosione [20] e sulla temperatura massima che può essere raggiunta dalla fiamma [9], [21], [1], [10] e [8], nel quale vengono descritte le conseguenze del guasto di una cella "a bustina" con catodo LiCoO₂ in vari stadi di carica (50%SOC, 100%SOC e 150%SOC) e sono stati quantificati la composizione chimica della miscela gassosa rilasciata dalla cella, l'energia rilasciata, l'infiammabilità di tali gas e valutate le condizioni di propagazione del guasto ("Effetto domino").

La domanda n.8, ci ha portati a verificare che, per Lisbona e Snee [10], in alcuni casi si può utilizzare anche acqua come estinguente, ma occorre tenere presente che il Litio (0) fuso si può formare nel caso di *overcharging* della cella, a causa della bassa temperatura di fusione del litio: 180 °C.

Tutti questi studi dovranno essere analizzati in modo sistematico, per poter risolvere il nostro "caso". E per acquisire informazioni definitive non solo ai fini di rispondere ai nostri quesiti, ma anche per la redazione della procedura che è l'obiettivo di questo studio, e per progettare adeguatamente i nostri esperimenti futuri.

Product General Specification		Operating Conditions	
Mechanical Characteristics		Charge Conditions :	
Model	C020	Recommended Charge Method	CC/CV
Length	216.0 ± 1 mm [excluding terminal]	Maximum Charge Voltage	4.15 V
Width	130.0 ± 1 mm	Recommended Charge Current	0.5 C Current
Thickness	7.2 ± 0.2 mm		
Weight	approx. 425 g	Discharge Conditions :	
		Recommended Voltage Limit for Discharge	3.0 V
Electrical Characteristics		Lower Voltage Limit for Discharge	2.5 V
Nominal Voltage	3.65 V	Maximum Discharge Current (Continuous)	up to 5 C Current
Nominal Capacity	20 Ah	Maximum Discharge Current (Peak < 10 sec)	10 C Current
AC Impedance (1 KHz)	< 3 mΩ	Operating Temperature :	-30°C / + 50°C
Specific Energy	175 Wh/Kg	Recommended Charge Temperature	0°C / + 40°C
Energy Density	370 Wh/L	Storage Temperature	-30°C / + 50°C
Specific Power(DOD50%, 10sec)	2300 W/kg	Cycle Life at 25°C : (1 C Charge / 1 C Discharge, DOD100%)	
Power Density(DOD50%, 10sec)	4600 W/L		1000 Cycles to 80% Nominal Capacity

Figura 19. Specifiche tecniche delle celle utilizzate nell'esperimento

Tabella 5. Composizione chimica delle celle (Fonte: [2])

PRODOTTO CHIMICO	CAS	COMPOSIZIONE PERCENTUALE
Li(MnNiCo)O ₂	182442-95-1	20 – 50%
Al (metallo espanso) o in lamina sottile	7429-90-5	2 – 10%
C (carbonio grafítico)	7440-44-0	10 - 30
Cu (metallo espanso)	7440-50-8	2 – 10%
PVDF (fluoruro polivinilico) polivinilidene fluoruro	24937-79-9	< 5%
LiPF ₆	21324-40-3	10 – 20%
EC (etilene carbonato)	96-49-1	
EMC (etilmetil carbonato)	623-53-0	
Al	N.D.	residui

3.2.1 Analisi della Scheda di Sicurezza

la Scheda di Sicurezza, “Material Safety Data Sheet”, è stata fornita sulla base di una nostra specifica richiesta fatta al fornitore.

Essa è organizzata in 16 punti, non è conforme alla normativa europea REACH e CLP ed è piuttosto generica.

Dall’analisi delle informazioni in essa contenute, si rileva quanto segue:

- Punto 2: la composizione chimica è fornita in forma di range; non è specificata la composizione chimica del catodo; non è specificata la presenza di eventuali additivi
- Punto 4: la misure di primo soccorso sono relative al caso in cui vi sia contatto con materiale fuoriuscito da una cella danneggiata (Figura 20)
- Punto 5: le informazioni relative all’estinzione degli incendi (Figura 21) sono davvero insufficienti: i prodotti di combustione possono includere acido fluoridrico, ossido di carbonio e anidride carbonica; non fornisce l’individuazione degli agenti estinguenti; vengono fornite le istruzioni di rimuovere la cella dall’area dell’incendio e di porre attenzione al fatto che, se esposte a temperature superiori ai 125 °C, queste celle possono esplodere. Inoltre, per l’estinzione si consiglia l’impiego di autorespiratori e adeguato abbigliamento protettivo. Queste informazioni sono inadeguate per la progettazione di un intervento di emergenza
- Punto 6: abbastanza interessanti le informazioni relative alle azioni da intraprendere in caso di rilasci accidentali di sostanze pericolose (Figura 22)
- Punto 7 e punto 8: precauzioni per la manipolazione, lo stoccaggio, la prevenzione e la protezione da esposizione ai rischi specifici (Figura 23): conservare in luogo secco e fresco, preferibilmente a temperatura ambiente; mantenere lontano da fiamme libere e da calore, utilizzare autorespiratori a ciclo chiuso, ovvero la massima protezione delle vie respiratorie. Cautela o genericità?
- Punto 10: si aggiungono altre condizioni da evitare (Figura 24), come l’esposizione della cella a sostanze corrosive, l’abuso meccanico, l’incenerimento

- Punto 11: il prodotto (cioè la cella) non pone nessun rischio per la salute, durante la manipolazione di routine e l'uso. ma, nel caso di cella danneggiata, le sostanze che sono all'interno sono irritanti e sensibilizzanti (Figura 25).

4. First-Aid Measures

Inhalation - Not a health hazard.
Eye contact - Not a health hazard.
Skin contact - Not a health hazard.
Ingestion - If swallowed, obtain medical attention immediately.

If exposure to internal materials within cell due to damage outer casing, the following actions are recommended :

Inhalation - Leave area immediately and seek medical attention.
Eye contact - Rinse eyes with water for 15 minutes and seek medical attention.
Skin contact - Wash area thoroughly with soap and water and seek medical attention.
Ingestion - Drink milk/water and induce vomiting ; seek medical attention.

Figura 20. Misure di primo soccorso

5. Fire-Fighting Measures

General Hazard
Cell is not flammable but internal organic material will burn if the cell is incinerated. Combustion products include, but are not limited to hydrogen fluoride, carbon monoxide and carbon dioxide.

Extinguishing Media
Use extinguishing media suitable for the material that are burning.

Special Fire-fighting Instructions
If possible, remove cell from the fire-fighting area. If heated above 125°C, cell may explode.

Fire-fighting Equipment
Use NIOSH / MSHA approved full-face self-contained breathing apparatus (SCBA) with full protective gear.

Figura 21. Misure antincendio

6. Accidental Release Measures

If battery casing is dismantled, small amounts of electrolyte may leak. Remove personnel from area.

If the skin has come into contact with the electrolyte, it should be washed thoroughly with water.

Using protective glasses and gloves, sand or earth should be used to absorb any exuded material.

Damaged batteries that are not hot or burning and contaminated absorbent material should be placed in a sealed plastic bag or container and disposed of according to local regulations.

Figura 22. Misure da adottare in caso di rilascio accidentale

7. Handling and Storage

Handling

Do not open, disassemble, crush, short (+) and (-) battery terminal with conductive goods. Do not expose battery to extreme heat or fire.

Storage

Store battery in a cool and dry place. Keep at room temperature.

8. Exposure Control / Personal Protection

Engineering Control

Keep away from heat and open flame. Store in a cool, dry place.

Personal Protection

Respiratory protection :

Not required during normal operations. SCBA required in the event of a fire.

Figura 23. Indicazioni per manipolazione e stivaggio

10. Physical Hazard (Stability & Reactivity)

Reactivity
None

Incompatibilities
None during normal operations. Avoid exposure to heat, open flame, and corrosives.

Hazardous Decomposition Products
None during normal operations. If cells are opened, hydrogen fluoride and carbon monoxide may be released.

Conditions to Avoid
Avoid exposure to heat and open flame. Do not puncture, crush or incinerate.

Figura 24. Rschi fisici

11. Toxicological Information

This product does not elicit toxicological properties during routine handling and use.

Sensitization : No
Teratogen : No
Reproductive toxicity : No
Acute toxicity : No

If the cells opened through misuse or damage, discard immediately. Internal components of cell are irritants and sensitizations.

Figura 25. Informazioni tossicologiche

4 Procedura di estinzione di un incendio su scala di laboratorio

Nel corso di attività sperimentali che vedono coinvolte le tecnologie litio-ione, sono stati evidenziati i pericoli di incendio, esplosione e la possibile esposizione, in caso di incidente, a sostanze tossiche e talvolta cancerogene [6].

Le attività di prevenzione, protezione e gestione delle emergenze di seguito delineate per esplosione ed incendio, comprendono anche la gestione del rischio di esposizione a sostanze pericolose per la salute.

4.1 Prevenzione di esplosione e incendio

Prima di iniziare qualsiasi esperimento è necessario acquisire le seguenti informazioni:

1. descrizione del sistema di accumulo (SA), comprensiva di schemi elettrici, dispositivi di comando e controllo, numero delle celle

2. composizione chimica delle celle che costituiscono il SA e, se disponibili, quelle relativa alla composizione chimica dei gas che si evolvono in caso di *runaway*
3. le specifiche tecniche, comprensive della eventuale descrizione di sistemi di protezione presenti all'interno della cella e ai vari livelli della struttura del SA
4. la scheda di Sicurezza, contenente anche le informazioni sul comportamento da assumere in caso di incendio. La SDS in genere esiste, ma il produttore non ha, attualmente, alcun obbligo giuridico nel fornirla all'utilizzatore
5. la descrizione della attività sperimentale, comprensiva di finalità e condizioni di prova: è necessario operare nei campi di funzionamento definiti dal costruttore
6. la storia del SA: questo aspetto è fondamentale specialmente nelle prove di "*second-life*"

E' necessario, inoltre, ai fini della prevenzione di incendi ed esplosioni, effettuare le seguenti azioni:

7. ispezione visiva del SA e delle celle, ovviamente nel caso di sistemi in cui esse siano accessibili: le prove non possono partire in presenza di rigonfiamenti o danneggiamenti evidenti dei contenitori
8. misure di tensione per verificare lo stato di carica dei dispositivi
9. monitorare la T esterna delle celle nel corso delle prove

Nel caso di prove ai limiti del campo di funzionamento definito dal costruttore o al di fuori di esso, occorre progettare accuratamente cosa fare in caso di emergenza.

Nel caso di prove di abuso, è necessario effettuare prove preliminari in campo aperto e in presenza della Squadra di Prevenzione Incendi: nel caso in cui non si disponga di celle della stessa marca e tipologia, si possono ottenere informazioni sufficienti operando su celle di altro produttore ma stessa composizione chimica del catodo e stessa capacità.

- Sulla base delle informazioni raccolte ed analizzate insieme a personale esperto, si effettua la valutazione del rischio, adeguatamente documentata.
- Il personale addetto all'esperimento, che deve partecipare attivamente a tutta la valutazione, sarà così informato dei rischi connessi alla propria attività. Se necessario, occorrerà prevedere una formazione specifica e addestrato su argomenti di particolare rilievo, come l'intervento in caso di emergenza e l'utilizzo appropriato dei sistemi di estinzione adottati.
- Il personale dovrà utilizzare i dispositivi di prevenzione individuale di cui sarà fornito, a seguito della valutazione dei rischi.
- sarà consentito l'accesso all'area di prova solo al personale autorizzato e debitamente informato, formato ed equipaggiato (delimitare l'area e segnalare i pericoli che sono stati evidenziati nel corso della valutazione)

Il D.Lgs. 81/08 [22] fornisce i criteri con cui condurre in sicurezza le attività sperimentali, ovvero le azioni di tutela della salute e della sicurezza dei lavoratori. Si tratta di azioni obbligatorie, generalmente trascurate nel corso della attività sperimentali in quanto, per propria natura, tali attività richiedono una estrema libertà di "manovra". Ciononostante, individuare i pericoli insiti nello sviluppo o nella prova di ogni nuova tecnologia, ed attuare le necessarie precauzioni, consente di disporre di dati utili per tutelare la salute e la sicurezza dei destinatari della nuova tecnologia e prevenire i danni ambientali.

4.2 Intervento in caso di emergenza

Quanto indicato nel paragrafo precedente costituisce la base informativa necessaria per progettare l'intervento in caso d'emergenza. Ulteriori approfondimenti sono presentati nel secondo rapporto relativo a questa attività di ricerca [23], nel quale viene descritta la realizzazione dell'impianto per effettuare le prove in campo di incendio, esplosione e estinzione.

Come si è tentato di dimostrare in questo rapporto di ricerca, l'argomento è complesso e non è stato risolto ancora in nessuna sede. La collaborazione con la Squadra di Prevenzione Incendi del CR Casaccia, iniziata

con questo studio, porterà, una volta terminata la realizzazione dell'impianto di prova, effettuato il collaudo ed iniziate le prove progettate in base alle conoscenze consolidate in questa annualità, sarà realmente possibile arrivare alla definizione delle modalità di intervento.

5 Conclusioni

Al fine di redigere una procedura di prevenzione di incendio ed esplosione e di intervento in caso di emergenza su scala di laboratorio, è necessario tenere conto che i SA Litio-ione possono incendiarsi e/o esplodere. Questa affermazione è suffragata anche dall'evento analizzato nel Capitolo 3 di questo rapporto. Le informazioni necessarie per una corretta procedura operativa, proposte nel Capitolo 4, devono tenere conto, tra l'altro, della "storia" dei sistemi di prova. La scelta degli agenti estinguenti e delle modalità di intervento, nell'ambito di un vuoto legislativo, richiede la sperimentazione su campo degli agenti indicati dal costruttore per gli utenti finali, giacché le condizioni sperimentali possono deviare notevolmente dalle condizioni di uso finale per le quali il costruttore garantisce il prodotto.

Le informazioni sul comportamento ad abuso o guasto delle tecnologie Litio-ione, tra le quali campeggia l'osservazione che il "triangolo del fuoco" è già presente all'interno di una cella, sono le stesse di cui si deve servire il produttore per la progettazione delle condizioni di sicurezza all'interno dei propri siti produttivi. E sono quelle necessarie per la progettazione di locali batteria o dei sistemi di controllo per i SA destinati alla rete elettrica o ai veicoli elettrici/ibridi.

Lo studio dell'incidente occorso nei nostri laboratori, sarà, tra le altre cose, un importante riferimento per la progettazione delle prove in campo con l'impianto costruito dalla squadra antincendio del CR Casaccia e di cui si tratta nel secondo rapporto tecnico legato a questa attività b.2.

Si riscontra la necessità di consolidare definitivamente la conoscenza della catena di eventi conseguenti alla perdita di controllo della temperatura interna di una cella o di un SA, di effettuare in modo sistematico prove in campo per la verifica dei comportamenti all'abuso e di diversi estinguenti, di celle con diversa tipologia di catodo e in diverse condizioni di SOC; di verificare le capacità previsionali della Analisi di rischio condotta con metodologie standardizzate; di sviluppare una adeguata sensoristica per gli ambienti d'uso o di sperimentazione.

6 Riferimenti bibliografici

1. V. Somandepalli, K. C. Marr, Q. Horn, "Explosion Hazards Due to Failures of Lithium-Ion Batteries", UNPUBLISHED, prepared for presentation at AiChE 2013 Spring Meeting, San Antonio (Texas), April 28-May 1, 2013.
2. C. Di Bari, "Hazard Evaluation di celle Lito-Ione ed elaborazione di un modello di raccolta dati per Safety Review di sistemi di accumulo", Report Ricerca di Sistema Elettrico RdS/2012/095, Settembre 2012, pp. 11-20.
3. G. Bozza (a cura di), PROTEZIONE ATTIVA ALL'INCENDIO, 2° MANUALE PER L'USO DEGLI ESTINTORI. Servizio Documentazione e Relazioni Pubbliche del Dipartimento dei Vigili del Fuoco, Roma, Luglio 2007
4. http://www.unipd-org.it/rls/Lineguida/Esplosione/Esplosioni_Gas_Vapori_Polveri.pdf
5. Malgorzata K. Gulbinska (Editor), «Lithium-ion Battery Materials and Engineering. Current Topics and Problems from the Manufacturing Perspective»- Springer-Verlag, London, 2014, pp. 115-150.
6. C. Di Bari, "Aspetti di sicurezza di sistemi di accumulo ad alta temperatura e al Lito-ione per applicazioni nelle reti elettriche", Ricerca di sistema elettrico, Report RdS/PAR2013/192, Settembre 2014, p. 14.
7. S. J. Harris, A. Timmons, W. J. Pitz, "A combustion chemistry analysis of carbonate solvents used in Li-ion batteries", Journal of Power Sources, 193 (2009), pp. 855–858.
- 7bis. J. Kalhoff, G.G. Eshetu., D. Bresser, and S. Passerini, "Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives", DOI: 10.1002/cssc.201500284, pp. 12-13
8. N. Ponchaut, K. Marr, F. Colella e altri, "Thermal Runaway and Safety of Large Lithium-Ion Battery Systems", Exponent Inc. Natick, MA 01760, 2015.
9. Q. Wang, J. Sun, G. Chu, "Lithium Ion Battery Fire and Explosion", Fire Safety Science– Proceedings of the Eighth International Symposium, International Association For Fire Safety Science, 2005, pp. 375-382.
10. D. Lisbona, T. Snee, "A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries", Process Safety and Environmental Protection, 89, 2011, pp.434-442.
11. P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, "Safety mechanisms in lithium-ion batteries". Review. Journal of Power Sources 155 (2006) 401–414
12. C. Crafts, T. Borek, R.G. Jungst, D.H. Doughty, C. Mowry, "Development of an Abuse Tolerance Protocol with Continuous Gas Monitoring", Progress Report for the Advanced Technology Development Program: FY 2000, ADIANE, 2000, (Chapter 4).
13. John Dunning, Daniel Forbes, "The Inside Story of the Lithium Ion Battery". http://www.calpoly.edu/~research/documents/The_Inside_Story_of_the_Lithium_Ion_Battery_0511.pdf
14. Atul Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen , D. Buddhi , "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications", Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 318–345.
15. Riza Kizilel, Rami Sabbaha, J. Robert Selmana, Said Al-Hallaj, "An alternative cooling system to enhance the safety of Li-ion battery packs", Journal of Power Sources 194 (2009) 1105–1112
16. Malgorzata K. Gulbinska (Editor), «Lithium-ion Battery Materials and Engineering. Current Topics and Problems from the Manufacturing Perspective»- Springer-Verlag, London, 2014, pp. 108-110.
17. P. Ribiere, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Boyanov, S.Laruellea and G. Marlair, "Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry", Energy Environ. Sci., 2012, 5, pp. 5271-5280.
18. A. W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner e altri, "Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes", RSC Adv., 2014, 4, 3633.
19. P. Huang, Q. Wang, Ke Li, P. Ping & J. Sun, "The combustion behavior of large scale lithium

- titanate battery”, SCIENTIFIC REPORTS, DOI: 10.1038/srep07788, www.nature.com/scientificreports.
20. K. Yen, C. Wang and M. Tabaddor, “A Method for Calculating Blast Pressure of Failed Lithium-Ion Cells with C-H-O Solvents”, *J. Chem. Chem. Eng.*, 6 (2012), pp. 268-271
 21. W. Zhang, X. Chen, Q. Chen e altri, “Combustion calorimetry of carbonate electrolytes used in lithium ion batteries”, *Journal of fire sciences*, 2015, Vol. 33 (1-2015), pp. 22-36.
 22. D.lgs. 9 aprile 2008, n. 81 recante: “TESTO UNICO SULLA SALUTE E SICUREZZA SUL LAVORO”.
<http://www.lavoro.gov.it/SicurezzaLavoro/MS/Normativa/Documents/TU%2081-08%20-%20Ed.%20Maggio%202014.pdf>
 23. C. Di Bari, I. Morriello e altri, “Prove di incendio ed esplosione di celle litio-ione, con documentazione filmata delle prove su campo e con analisi termografica”, *Ricerca di sistema elettrico*, Report RdS/183/2014, Settembre 2015.